

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-241268

(43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl.

G03C 1/685

G03C 5/56

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 04-044288

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1992

(72)Inventor : HASHIDA TAKU

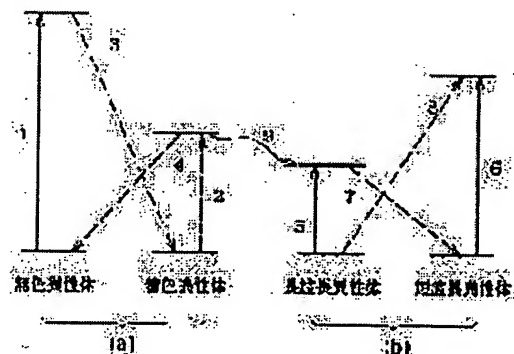
KISHIMOTO YOSHIO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD OF USING THIS MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the optical recording medium which lessens the destruction of recorded information at the time of reproducing by using a compsn. contg. at least a photochromic compd. having two states; a colorless isomer and a colored isomer, and a bistable material having two states; a long-wavelength isomer and a short-wavelength isomer.

CONSTITUTION: The overlap of the wavelengths of the absorption band of the long-wavelength isomer of the bistable material and the fluorescent band of the colored isomer of the photochromic compd. is increased. An isomerization reaction (8) is induced in the bistable material by photoirradiation (6) to convert the material to the long-wavelength isomer. The material is then irradiated (2) with visible light and the transmitted light thereof is detected, by which reproducing is executed. The photochromic reaction (4) progressed from the colored isomer of the photochromic compd. generated by the photoirradiation (2) does not progress and the deterioration at the time of reproducing, i.e., the destruction in reading (the recording reaction generated at the time of reproducing) is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-241268

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/685		8910-2H		
5/56	5 1 1	8910-2H		
G 1 1 B 7/00		F 9195-5D		
7/24	5 1 6	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-44283

(22)出願日 平成4年(1992)3月2日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 橋田 卓

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

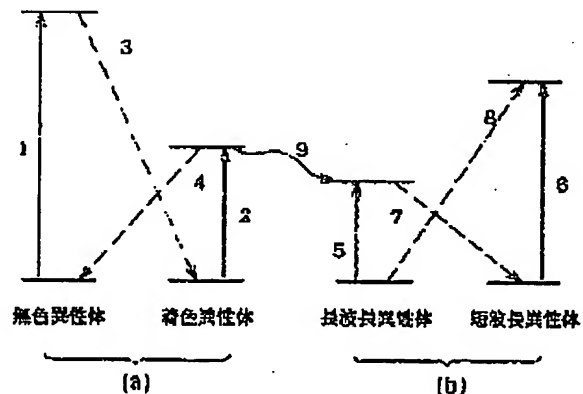
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 光学記録媒体及びその使用方法

(57)【要約】

【目的】 無色異性体と着色異性体の2状態を有するフォトクロミック化合物と、長波長異性体と短波長異性体の2状態を有する双安定物質とを少なくとも含む組成物とすることにより再生時の記録情報の毀壊が小さい光学記録媒体とする。

【構成】 双安定物質の長波長異性体の吸収帯と、フォトクロミック化合物の着色異性体の蛍光帯との波長の重なりを大きくする。再生時には光照射(6)によって双安定物質に異性化反応(8)を起こさせて長波長異性体にする。次に可視光照射(2)をして、その透過光を検知することで再生を行なう。光照射(2)によって生じるフォトクロミック化合物の着色異性体から進行するフォトクロミック反応(4)は進行せず、再生時の劣化、すなわち読みだし破壊(再生時に起こる記録反応)を防ぐことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無色異性体と着色異性体の2状態を有するフォトクロミック化合物と、長波長異性体と短波長異性体の2状態を有する双安定物質とを少なくとも含む組成物であって、前記双安定物質の長波長異性体の吸収帯と、前記フォトクロミック化合物の着色異性体の蛍光帯との波長が重なり合うことを特徴とする光学記録媒体。

【請求項2】 フォトクロミック化合物と双安定物質の少なくとも一方がスピロピランまたはチオピランである請求項1記載の光学記録媒体。

【請求項3】 請求項1記載の光学記録媒体を用い、双安定物質の長波長異性体の吸収波長の光照射を行ない、前記双安定物質を短波長異性体に変換した後、または前記光照射と同時に、フォトクロミック化合物の着色異性体の吸収波長の光照射を行なって無色異性体に変換して記録することを特徴とする光学記録媒体の使用法。

【請求項4】 請求項1記載の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射を行い前記双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物の着色異性体の吸収波長の光照射を行なってその透過光を検知し、再生することを特徴とする光学記録媒体の使用法。

【請求項5】 請求項1記載の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射をして双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物の無色異性体の吸収波長の光照射を行なって前記フォトクロミック化合物の無色異性体を着色異性体に変換して消去することを特徴とする光学記録媒体の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフォトクロミック化合物を用いた書き換え可能な光学記録媒体とその記録、消去、再生などの使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、波長の異なる2種類の光源により、可逆的な色の変化を生ずる材料としてフォトクロミック材料が知られている。

【0003】 これを光記録材料として用いる場合、一般にフォトクロミック化合物の長波長に吸収を有する異性体（可視域に吸収を持ち着色していることが多い。以後着色異性体と呼ぶ。）からなる記録層に、その着色異性体の吸収する可視レーザを照射し、消色させて記録を行なう。この時、着色異性体は、光反応により短波長に吸収を有する異性体（可視域に吸収を持たず無色であることが多い。以後、無色異性体と呼ぶ。）に変換される。また、紫外レーザを照射し、無色異性体を着色異性体に戻すことで消去を行なう。

【0004】 再生は可視レーザを記録時より弱い強度で

照射し、前記の着色異性体に対応する波長の透過光を検知して行なう事が提案されている。また、フォトクロミック反応を示さない有機色素を用いた追記型の光学記録媒体でも、再生は、可視または赤外レーザを弱い強度で照射して、透過光または反射光の検知によって行われる。しかし、再生時の光照射によって、化合物の変成が少しずつ進行するため、多数回の再生の後には記録状態が破壊されてしまう。そこで、例えば特開昭60-159087号公報等のように、この変性を抑えるために、その原因になる励起態を消光する消光剤を添加することが行なわれている。

【0005】 また、書き換え可能光学記録に応用が可能なフォトクロミック材料においても、記録、消去に対応する光照射によって起こる化合物の変性を抑え、記録消去のサイクル特性を向上させるために、例えば特開昭64-74285号公報等のように、化合物の変性を引き起こす励起状態を消光する消光剤の添加が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の様にフォトクロミック化合物からなる記録媒体に、フォトクロミック化合物の着色異性体の吸収する弱いパワーの可視レーザを照射して再生を行なう場合、何回も再生を行なう間に記録情報が破壊されてしまうという問題がある。これは、再生時に照射される光で着色異性体が励起され、この励起状態から記録時と同じフォトクロミック反応（着色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応）が進行し、検出する透過光量が変化するためである。結果として、わずかの回数しか再生が出来ないという課題があった。

【0007】 本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、フォトクロミック化合物を用いた書き換え可能な光学記録媒体の再生回数を飛躍的に伸ばす非破壊読み出しを可能にする記録媒体とその使用方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため本発明の光学記録媒体は、無色異性体と着色異性体の2状態を有するフォトクロミック化合物と、長波長異性体と短波長異性体の2状態を有する双安定物質とを少なくとも含む組成物であって、前記双安定物質の長波長異性体の吸収帯と、前記フォトクロミック化合物の着色異性体の蛍光帯との波長が重なり合うことを特徴とする。

【0009】 前記構成においては、フォトクロミック化合物と双安定物質の少なくとも一方がスピロピランまたはチオピランであることが好ましい。また本発明の光学記録媒体の使用法は、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の長波長異性体の吸収波長の光照射を行ない、前記双安定物質を短波長異性体に変換した後、または前記光照射と同時に、フォトクロミック化合物の着色異性

体の吸収波長の光照射を行なって無色異性体に変換して記録することを特徴とする。

【0010】また本発明の光学記録媒体の使用方法は、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射を行い前記双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物の若色異性体の吸収波長の光照射を行なってその透過光を検知し、再生することを特徴とする。

【0011】また本発明の光学記録媒体の使用方法は、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射をして双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物の無色異性体の吸収波長の光照射を行なって前記フォトクロミック化合物の無色異性体を若色異性体に変換して消去することを特徴とする。

【0012】

【作用】前記の記録媒体では、情報はフォトクロミック化合物の安定な2つの状態（若色異性体と無色異性体）を用いてデジタル記録される。フォトクロミック化合物の若色異性体が消去状態に相当し、フォトクロミック化合物の無色異性体が記録状態に相当する。これは、従来のフォトクロミック化合物を用いた書き替え可能な光学記録媒体と同じである。

【0013】また本発明の記録媒体は、光照射によって消光作用の有無が制御される作用・機能を有する消光剤を含有している点が従来技術と大きく異なる。すなわち、従来の追記型の光学記録媒体や従来のフォトクロミック化合物を用いた書き換え可能なものも、消光剤を含有しているが、その作用・機能は常時消光剤として働いている、これに対して本発明の消光剤は、光照射によって消光作用の有無が制御される。この制御が必要な理由は以下の通りである。従来の消光剤の使用目的は、化合物の変性の防止であったため、常に消光作用を持つ必要があった。これに対し、本発明の場合には読みだし破壊の抑制が目的であるから、消光作用は読み出し時にあれば充分であり、記録時にはむしろ不要（有害）である。つまり、読み出し時には、消光作用によりフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））を抑制して記録情報の破壊を防止する必要があるが、記録時には逆に前記のフォトクロミック反応を進行させて情報の記録を行う必要がある。

【0014】以下で、上で述べた本発明の消光剤（以下双安定物質と呼ぶ。）について詳しく説明する。前記の双安定物質はフォトクロミック化合物と同様に、光照射により吸収波長域が変化する2状態を有する化合物であり、そのうち長波長に吸収帯を有する異性体を長波長異性体、短波長に吸収帯を有する異性体を短波長異性体という。そして、光照射によって異性体の変換を行なうこ

とにより消光剤としての活性が変化する。

【0015】長波長異性体は、光照射により生じたフォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態を消光する。従って、長波長異性体は消光剤として活性化された状態といえる。前記の消光のために若色異性体の励起状態は脱励起され、励起状態から起こる若色体から無色体へのフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））が抑制される。このように、双安定物質の長波長異性体が効率よくフォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態を消光するのは、フォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態から双安定物質の長波長異性体に効率よくエネルギー移動が起こるためである。そして、この効率が低いのは、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯と、双安定物質の長波長異性体の吸収帯の重なりが大きいからである。

【0016】これに対し、双安定物質の短波長異性体は消光物質として活性を失った状態である。この場合は双安定物質の短波長異性体の吸収帯と、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯との重なりが小さいために、フォトクロミック化合物からのエネルギー移動が起こらず、これに伴う脱励起も進行しない。このため、若色異性体の励起状態から起こる若色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））は効率よく進行する。

【0017】このように、双安定物質がどちらの異性体をとるかによって、フォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態から起こるフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、すなわち図1の反応（4））の進行を選択的に制御することができる。

【0018】以下、図1のエネルギーレベルの図に従って本発明の記録媒体への記録、再生方法について説明を行なう。図1において、（1）はフォトクロミック化合物の無色異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（2）はフォトクロミック化合物の若色異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（3）はフォトクロミック化合物の無色異性体から若色異性体へのフォトクロミック反応、（4）はフォトクロミック化合物の若色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応、（5）は双安定物質の長波長異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（6）は双安定物質の短波長異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（7）は双安定物質の長波長異性体から短波長異性体への異性化反応、（8）は双安定物質の短波長異性体から長波長異性体への異性化反応、（9）はフォトクロミック化合物の若色異性体から双安定物質の長波長異性体へのエネルギー移動をそれぞれ示す。そしてフォトクロミック化合物、双安定物質と書かれた上に水平に引かれた2本の太い実線は、各々が基底状態のエネルギーレベル、上が励起状態のエネルギーレベルを表す。基底状態から励起状態への上向きの矢印（図1の

(1)、(2)、(5)(6))は光照射時の光吸収に伴う遷移を表す。また、フォトクロミック化合物の励起状態から双安定物質の長波長異性体の励起状態への波線の矢印(図1の(9))は対応するエネルギー移動を表す。

【0019】記録時には、まず光照射(図1の(5))によって双安定物質に異性化反応(図1の(7))を起こさせて短波長異性体にする事で消光剤として不活性化させる。その後、可視光照射(図1の(2))によりフォトクロミック反応(図1の(4))を起こさせて無色異性体にする事で記録が達成される。この時、双安定物質は不活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動(図1の(9))は進まず、脱励起が起きない。この結果、若色異性体の励起状態から起こるフォトクロミック反応(図1の

(4))は抑制されず、効率良く進行し記録がなされる。

【0020】再生時には、まず光照射(図1の(6))によって双安定物質に異性化反応(図1の(8))を起こさせて長波長異性体にする事で消光剤として活性化させる。その後、可視光照射(図1の(2))をして、その透過光を検知することで再生を行なう。光照射(図1の(6))により双安定物質は消光剤として活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動(図1の(9))が進み、脱励起が起さる。このため光照射(図1の(2))によって生じるフォトクロミック化合物の若色異性体から進行するフォトクロミック反応(図1の(4))は進行せず、再生時の劣化、すなわち読みだし破壊(再生時に起こる記録反応)を防ぐことができる。

【0021】

【実施例】以下一実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明においては、双安定性物質の長波長異性体の吸収帯と、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯との波長の重なりが大きく、かつ、前記の蛍光帯と吸収帯の重なり以外には、前記4つのいずれの異性体間においても吸収帯と蛍光帯の重なりが小さく、同時に、前記フォトクロミック化合物に吸収のない波長域が少なくとも2箇所あり、その波長域が双安定物質の二つの前記異性体の吸収帯とそれぞれ一致していることが、とくに好ましい。本発明の効果を最も効果的に発現できるからである。

【0022】次に本発明は再生時の光照射に伴う記録状態の破壊を抑えて、再生回数を増加させることである。これに加えて、再生時に検出する記録部と未記録部の透過光の差を大きくして精度の高い再生を行うには、以下に述べる消去法を用いることが効果的である。消去時には、まず光照射(図1の(6))によって双安定物質に異性化反応(図1の(8))を起こさせて長波長異性体にする事で消光剤として活性化させる。その後、紫外光照

射(図1の(1))を行ない、フォトクロミック反応(図1の(3))を起こさせて若色異性体にする事で消去を達成する。ここで注意することは、紫外光照射(図1の(1))中で生成するのは若色異性体と無色異性体の混合物であり、全てが若色体になるわけではない。これは、無色異性体への紫外光照射で生成した若色異性体が、前述の紫外光を吸収して無色異性体に戻るフォトクロミック反応(図1の(4))も起こっているからである。この二つの反応の速度の兼ねあいで無色異性体と若色異性体の割合が決まっている。ところが、本発明の消去法を用いれば、光照射(図1の(6))により双安定物質は活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動(図1の(9))が進み、若色異性体の脱励起が起さる。フォトクロミック反応(図1の(4))は抑えられる。従って、この紫外光照射(図1の(1))によって起こるフォトクロミック反応は若色異性体への反応(図1の(3))が圧倒的に優勢になる。この結果消去時に生成される若色異性体の濃度が増し、未記録部の吸収が増加し、再生時に検出する記録部との透過光量の変化も大きくなる。この結果、精度のよい再生過程となる。

【0023】フォトクロミック化合物及び双安定物質としては、お互いが満たすべき関係として以下のものがある。つまり、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯と双安定物質の長波長異性体の吸収帯の重なりが大きいことである。この条件を満たすものであれば特に制限はなく、スピロピラン系、チオピラン系、シアリールエチン系、フルギド系の他にチオインジゴ系、アゾベンゼン系、スチルベン系、ビオロゲン系、アジン系、ジチゾン系、フォルムアザン系、サリシリデンアニリン系等のうちから選択することができる。

【0024】記録層の組成は、フォトクロミック化合物と双安定物質のみで形成が可能な場合はそれが好ましいが、良好な製膜が難しい場合は担持剤として適当なマトリックスを用いることが可能である。マトリックスとしては、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等の高分子のように無色なマトリックスであれば特に制限は受けない。また、フォトクロミック化合物と双安定物質が近距離にあってエネルギー移動の効率が高いことが好ましいので、担持される化合物に対してマトリックス量は少ないことが好ましい。

【0025】以下の実施例では、フォトクロミック化合物として下記の構造で示されるスピロピラン系化合物(以下フォトクロミック化合物1と略す)を用い、双安定物質には下記の構造を持つチオピラン系化合物(以下光反応性双安定性消光剤1と呼ぶ。)を用いたが、本発明の光学記録媒体に適用されるフォトクロミック化合物及び双安定物質に限定されるものではない。

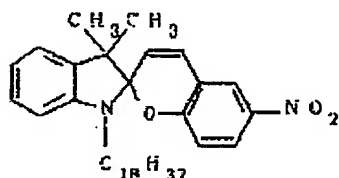
【0026】実施例における基板には、石英を用いた

が、他にポリカーボネイト、アクリル、ポリオレフィン等の高分子材料や、ガラス及び各種金属、 CaF_2 等の無機物等を用いることができる。

【0027】また、スピンコート法等の薄膜法を用いて記録媒体を形成したが、LB法や蒸着法などの他の薄膜法を用いてもよい。尚、以下に示す実施例で用いた化合物の構造は、フォトクロミック化合物1は下記式(化1)、双安定物質1は下記式(化2)に示す通りである。

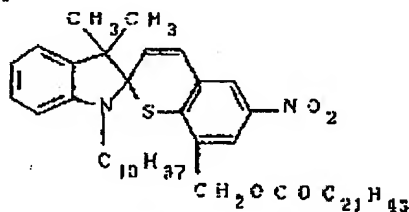
【0028】

【化1】



【0029】

【化2】



【0030】(実施例1) フォトクロミック化合物1は、日本感光色素から購入した。また、双安定物質1の合成法は特開平2-273939号に記載されており、これに従って合成した。

【0031】フォトクロミック化合物1と双安定物質1の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図2に示す。図2において、(1)はフォトクロミック化合物1の無色異性体の吸収スペクトル、(2)は着色異性体の吸収スペクトル、(3)は着色異性体の蛍光スペクトルである。双安定物質1について、(4)は短波長異性体の吸収スペクトル、(5)は長波長異性体の吸収スペクトルである。フォトクロミック化合物1の無色異性体と双安定物質1の短波長異性体の蛍光スペクトルは、これらが殆ど蛍光を出さないために省略してある。また、双安定物質1の長波長異性体の蛍光帯は図示した領域よりも長波長側にあるため、これも省略してある。これらを見ると、フォトクロミック化合物1の着色異性体の蛍光帯(図2の(3))と双安定物質1の長波長異性体の吸収帯(図2の(5))の重なりがよく、フォトクロミック化合物1の着色異性体の励起状態から双安定物質1の長波長異性体へのエネルギー移動に伴う励起起が起こるのに必要な条件を満たしている。

【0032】フォトクロミック化合物1と、双安定物質1と、これらを担持するポリマーとしてポリスチレンスルホン酸ジオクタデシルジメチルアンモニウムを重合比

で1:1:2の割合で含むクロロホルム溶液を作製し、これを用いて石英基板上にスピンコート法により記録層を形成して、記録媒体とした。

【0033】形成された記録媒体中で、フォトクロミック化合物1は無色異性体になっていた。これは記録状態に相当する。また、双安定物質1は短波長異性体の状態になっていた。この状態は、消光剤として不活性な状態である。

【0034】まず記録を行う前に初期化を行う必要があることから、以下の消去の操作を行った。上記の様に作製された記録媒体に、420nmの紫外レーザー(図2の入、図1の(6)に対応)を出力エネルギー20mJ/cm²を照射して双安定物質1を長波長異性体にした後(図1の(8)に対応)、紫外レーザー340nmを出力エネルギー100mJ/cm²で照射して(図1の(1)、図2の入、に対応)着色異性体とすることで(図1の(3)に対応)、消去状態とした。

【0035】次に記録を行った。まず可視レーザー680nmを出力エネルギー800mJ/cm²で照射して(図1の(5)、図2の入、に対応)、双安定物質1を短波長異性体にした(図1の(7)に対応)後、可視レーザー540nmを出力エネルギー200mJ/cm²で照射して(図1の(2)、図2の入、に対応)、フォトクロミック化合物1を無色異性体として(図1の(4)に対応)記録を行った。

【0036】引き続き再生を行った。まず、420nmの紫外レーザー(図2の入、図1の(6)に対応)を出力エネルギー20mJ/cm²を照射して双安定物質1を長波長異性体にした後(図1の(7)に対応)、可視レーザー540nmを出力エネルギー1mJ/cm²で照射して(図1の(2)、図2の入、に対応)、透過光を検出して再生を行った。未記録部の透過光量が記録部の透過光量と判別できなくなるまで430回の再生が可能であった。

【0037】再生後、消去を初期化と同じ手順で行った。この直後、再生時に検出された透過光強度は初期化直後と同じであった。

(比較例1) 比較のために実施例1と同じ記録媒体に従来の消去法を用いて初期化を行なった。

【0038】実施例と同様に作成された記録媒体に、紫外レーザー340nmを出力エネルギー100mJ/cm²で照射して(図1の(1)、図2の入、に対応)着色異性体とすることで(図1の(3)に対応)、消去状態とした。

【0039】実施例のように、420nmの紫外レーザーによって双安定物質1を活性化する場合に比べて、消去の操作で生成する着色異性体の濃度が減少した。この結果、実施例と同じ方法で記録を行なった後、再生時に検出される記録部と未記録部の透過光量の変化も10%減少した。この結果、再生時のSN比が低下し、再生精度

の低下が生じた。

【0040】(比較例2)比較のために、実施例の記録媒体を実施例の消去法で初期化したものについて、従来の記録法で記録を行なった。

【0041】まず、実施例の記録媒体に、実施例の消去法で初期化を行なった。次に、可視レーザー540nmを出力エネルギー200mJ/cm²で照射して(図1の(2)、図2のλ₁に対応)、フォトクロミック化合物の一部を無色異性体とした(図1の(4)に対応)。ところが、フォトクロミック反応(図1の(4)に対応)が充分進行せず、再生時に検出された記録部の透過光量と未記録部の透過光量との差は小さく、記録状態として検出されなかった。

【0042】(比較例3)比較のために、実施例の記録媒体を実施例の消去法で初期化、記録したものについて、従来の再生法で再生を行なった。

【0043】まず、実施例の記録媒体を実施例の消去方法で初期化し、実施例の方法で記録を行なった。次に、可視レーザー540nmを実施例と同じ出力エネルギー1mJ/cm²で照射して(図1の(2)、図2のλ₁に対応)、透過光を検知して再生を行った。未記録部の吸収が記録部の吸収と判別できなくなるまで205回の再生が可能であった。実施例のように、420nmの紫外レーザーによって双安定物質を活性化する場合に比べて、再生時の記録状態の破壊(読み出し破壊)が進行し、可能な再生回数が低下した。

【0044】以上で述べた、本実施例では消去(初期化)、再生、記録時の際に、光反応性層安定性消光剤の吸収波長の光照射に先だって、フォトクロミック化合物の吸収波長の光照射を行なったが、同時に行なってもよい。

【0045】以上の様に、本実施例ではフォトクロミック化合物と双安定物質を含有する記録媒体を用い、双安定物質を不活性化した後、記録を行い、双安定物質を活性化をさせてから再生する事で、感度良く記録を行ない、再生時の記録情報の破壊を低減して再生回数を増加させた。また、双安定物質を活性化をさせてから消去す

ることで、フォトクロミック化合物の若色体濃度が高まり、精度の高い再生が可能になった。

【0046】これは、双安定物質の状態を変えることで、記録過程に相当するフォトクロミック反応(若色異性体から無色異性体への反応。図1の(4)に対応する。)の進行を制御できるからである。

【0047】

【発明の効果】本発明の光学記録媒体は、記録層中にフォトクロミック化合物と、双安定物質の両方を含むことが特徴で、記録時には双安定物質を短波長異性体にして消光剤として不活性化してから、フォトクロミック化合物の若色異性体が吸収する波長の光を照射して記録を行なう。また、再生時には双安定物質を長波長異性体にして消光剤として活性化し、フォトクロミック化合物の若色異性体が吸収する波長の光を照射して透過光を検知することで再生を行なう。このような記録媒体と記録、再生方法を用いることによって感度のよい記録と、再生時に記録状態の破壊(読み出し破壊)を減少させて可能な再生回数の増加を実現する効果がある。

【0048】本発明の光学記録媒体の消去には、双安定物質を長波長異性体にして消光剤として活性化してから、フォトクロミック化合物の無色体が吸収する波長の光を照射して消去を行なう。こうすることで、消去時のフォトクロミック化合物の若色異性体の濃度を高め、再生時に検出する記録部と未記録部との透過光量の変化を大きくして再生時の感度を高くする効果がある。

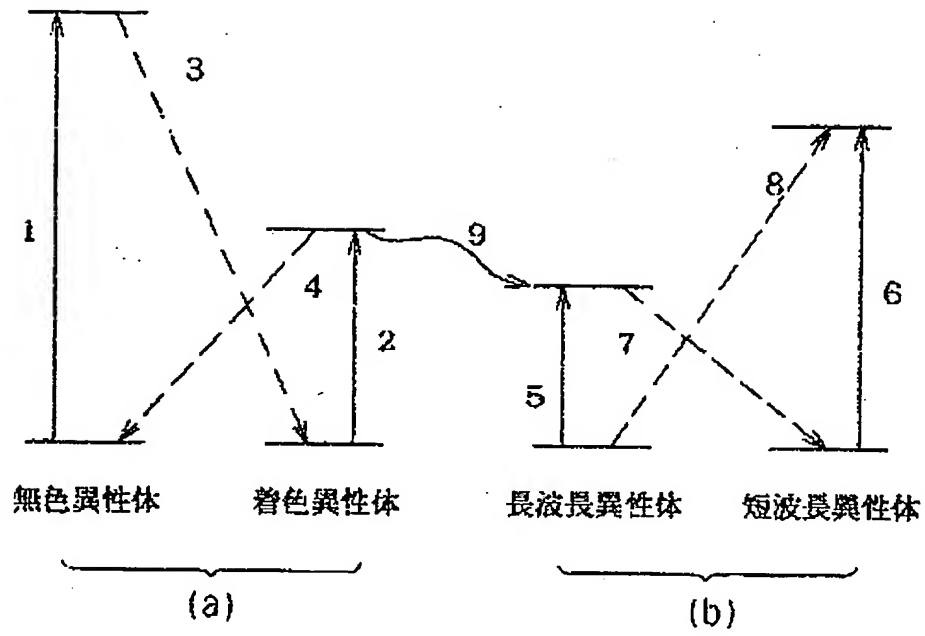
【0049】以上のように、本発明は新規な記録媒体とその記録再生及び消去方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

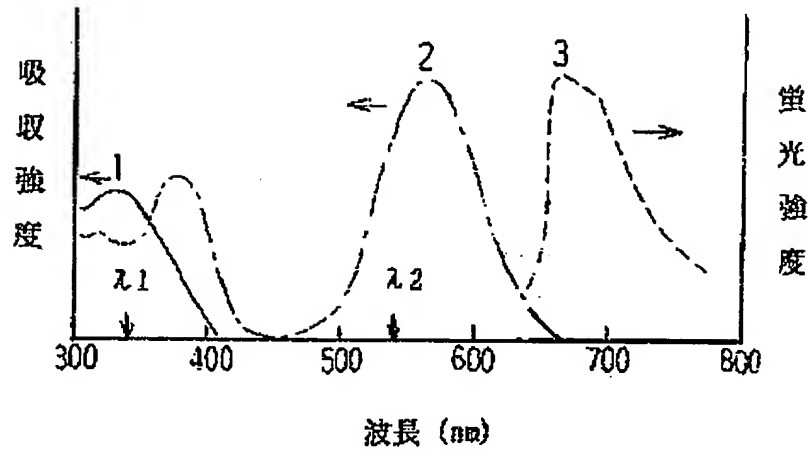
【図1】本発明の一実施例のフォトクロミック化合物のエネルギーレベルとエネルギー移動示す図(a)、及び双安定物質のエネルギーレベルとエネルギー移動示す図(b)。

【図2】本発明の一実施例のフォトクロミック化合物の吸収強度と蛍光強度のスペクトル図(a)、及び双安定物質の吸収強度のスペクトル図(b)。

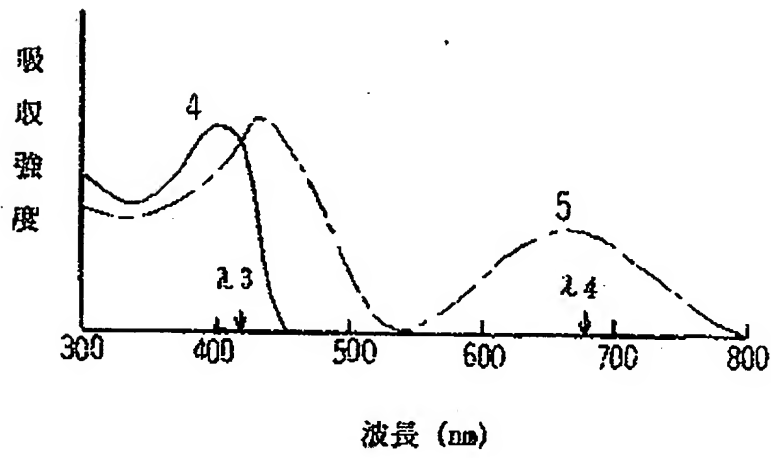
【図1】



【図2】



(a)



(b)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成11年(1999)5月28日

【公開番号】特開平5-241268
 【公開日】平成5年(1993)9月21日
 【年号数】公開特許公報5-2413
 【出願番号】特願平4-44288
 【国際特許分類第6版】

G03C 1/585
 5/56 511
 G11B 7/00
 7/24 516

【F I】

G03C 1/585
 5/56 511
 G11B 7/00 F
 7/24 516

【手続補正言】
 【提出日】平成10年2月4日
 【手続補正1】
 【補正対象言類名】明細書
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【書類名】 明細書
 【発明の名称】 光学記録媒体及びその使用方法
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無色異性体と着色異性体の2状態を有するフォトリソミック化合物と、長波長異性体と短波長異性体の2状態を有する双安定物質とを少なくとも含む組成物であって、前記双安定物質の長波長異性体の吸収帯と、前記フォトリソミック化合物の着色異性体の蛍光帯との波長が重なり合うことを特徴とする光学記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載の光学記録媒体を用い、双安定物質の長波長異性体の吸収波長の光照射を行い、前記双安定物質を短波長異性体に変換した後、または前記光照射と同時にフォトリソミック化合物着色異性体の吸収波長の光照射を行って無色異性体に変換して記録し、前記光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射を行い前記双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトリソミック化合物の着色異性体の吸収波長の光照射を行ってその透過光を検知して再生を行い、

前記光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射をして双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトリソミック化合物の無色異性体の吸収波長

の光照射を行って前記フォトリソミック化合物の無色異性体を着色異性体に変換して消去することを特徴とする光学記録媒体の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフォトリソミック化合物を用いた書き換え可能な光学記録媒体とその記録、消去、再生などの使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、波長の異なる2種類の光源により、可逆的な色の変化を生ずる材料としてフォトリソミック材料が知られている。

【0003】これを光記録材料として用いる場合、一般にフォトリソミック化合物の長波長に吸収を有する異性体(可視域に吸収を持ち着色していることが多い、以後着色異性体と呼ぶ。)からなる記録層に、その着色異性体の吸収する可視レーザーを照射し、消色させて記録を行なう。この時、着色異性体は、光反応により短波長に吸収を有する異性体(可視域に吸収を持たず無色であることが多い、以後、無色異性体と呼ぶ。)に変換される。また、紫外レーザーを照射し、無色異性体を着色異性体に戻すことで消去を行なう。

【0004】再生は可視レーザーを記録時より弱い強度で照射し、前記の着色異性体に対応する波長の透過光を検知して行なう事が提案されている。また、フォトリソミック反応を示さない有機色素を用いた追記型の光学記録媒体でも、再生は、可視または赤外レーザーを弱い強度で照射して、透過光または反射光の検知によって行われる。しかし、再生時の光照射によって、化合物の変成が少しずつ進行するため、多数回の再生の後には記録状態

が破壊されてしまう。そこで、例えば特開昭60-159087号公報等のように、この変性を抑えるために、その原因になる励起状態を消光する消光剤を添加することが行なわれている。

【0005】また、音換え可能光学記録に応用が可能なフォトクロミック材料においても、記録、消去に対応する光照射によって起こる化合物の変性を抑え、記録消去のサイクル特性を向上させるために、例えば特開昭64-74285号公報等のように、化合物の変性を引き起こす励起状態を消光する消光剤の添加が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の様にフォトクロミック化合物からなる記録媒体に、フォトクロミック化合物の若色異性体の吸収する弱いパワーの可視レーザを照射して再生を行なう場合、何回も再生を行なう間に記録情報が破壊されてしまうという問題がある。これは、再生時に照射される光で若色異性体が励起され、この励起状態から記録時と同じフォトクロミック反応（若色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応）が進行し、検出する透過光量に変化するためである。結果として、わずかの回数しか再生が出来ないという課題があった。

【0007】本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、フォトクロミック化合物を用いた音換え可能な光学記録媒体の再生回数を飛躍的に伸ばす非破壊読み出しを可能にする記録媒体とその使用方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明の光学記録媒体は、無色異性体と若色異性体の2状態を有するフォトクロミック化合物と、長波長異性体と短波長異性体の2状態を有する双安定物質とを少なくとも含む組成物であって、前記双安定物質の長波長異性体の吸収帯と、前記フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯との波長が重なり合うことを特徴とする。

【0009】また本発明の光学記録媒体の使用方法は、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の長波長異性体の吸収波長の光照射を行い、前記双安定物質を短波長異性体に変換した後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物若色異性体の吸収波長の光照射を行って無色異性体に変換して記録し、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射を行い前記双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロミック化合物の若色異性体の吸収波長の光照射を行ってその透過光を検知して再生を行い、前記の光学記録媒体を用い、双安定物質の短波長異性体の吸収波長の光照射をして双安定物質を長波長異性体に変換して消光が起こる状態とした後、または前記光照射と同時にフォトクロ

ミック化合物の無色異性体の吸収波長の光照射を行って前記フォトクロミック化合物の無色異性体を若色異性体に変換して消去することとを特徴とする。

【0010】

【作用】前記の記録媒体では、情報はフォトクロミック化合物の安定な2つの状態（若色異性体と無色異性体）を用いてデジタル記録される。フォトクロミック化合物の若色異性体が消去状態に相当し、フォトクロミック化合物の無色異性体が記録状態に相当する。これは、従来のフォトクロミック化合物を用いた書き替え可能な光学記録媒体と同じである。

【0011】また本発明の記録媒体は、光照射によって消光作用の有無が制御される作用・機能を有する消光剤を含有している点が従来技術と大きく異なる。すなわち、従来の追記型の光学記録媒体や従来のフォトクロミック化合物を用いた音換え可能型のものも、消光剤を含有しているが、その作用・機能は常時消光剤として働いている、これに対して本発明の消光剤は、光照射によって消光作用の有無が制御される。この制御が必要な理由は以下の通りである。従来の消光剤の使用目的は、化合物の変性の防止であったため、常に消光作用を持つ必要があった。これに対し、本発明の場合には読みだし破壊の抑制が目的であるから、消光作用は読み出し時にあれば充分であり、記録時にはむしろ不要（有害）である。つまり、読み出し時には、消光作用によりフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））を抑制して記録情報の破壊を防止する必要があるが、記録時には逆に前記のフォトクロミック反応を進行させて情報の記録を行う必要がある。

【0012】以下で、上で述べた本発明の消光剤（以下双安定物質と呼ぶ。）について詳しく説明する。前記の双安定物質はフォトクロミック化合物と同様に、光照射により吸収波長域が変化する2状態を有する化合物であり、そのうち長波長に吸収帯を有する異性体を長波長異性体、短波長に吸収帯を有する異性体を短波長異性体という。そして、光照射によって異性体の変換を行なうことにより消光剤としての活性が変化する。

【0013】長波長異性体は、光照射により生じたフォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態を消光する。従って、長波長異性体は消光剤として活性化された状態といえる。前記の消光のために若色異性体の励起状態は弱励起され、励起状態から起こる若色体から無色体へのフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））が抑制される。このように、双安定物質の長波長異性体が効率よくフォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態を消光するのは、フォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態から双安定物質の長波長異性体に効率よくエネルギー移動が起こるためである。そして、この効率が低いのは、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯と、双安定物質の長波長

異性体の吸収帯の重なりが大きいためである。

【0014】これに対し、双安定物質の短波長異性体は消光物質として活性を失った状態である。この場合は双安定物質の短波長異性体の吸収帯と、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯との重なりが小さいために、フォトクロミック化合物からのエネルギー移動が起こらず、これに伴う脱励起も進行しない。このため、若色異性体の励起状態から起こる若色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、即ち図1の反応（4））は効率よく進行する。

【0015】このように、双安定物質がどちらの異性体をとるかによって、フォトクロミック化合物の若色異性体の励起状態から起こるフォトクロミック反応（記録過程に相当する反応、すなわち図1の反応（4））の進行を選択的に制御することができる。

【0016】以下、図1のエネルギーレベルの図に従って本発明の記録媒体への記録、再生方法について説明を行なう。図1において、（1）はフォトクロミック化合物の無色異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（2）はフォトクロミック化合物の若色異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（3）はフォトクロミック化合物の無色異性体から若色異性体へのフォトクロミック反応、（4）はフォトクロミック化合物の若色異性体から無色異性体へのフォトクロミック反応、（5）は双安定物質の長波長異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（6）は双安定物質の短波長異性体の光吸収による基底状態から励起状態への遷移、（7）は双安定物質の長波長異性体から短波長異性体への異性化反応、（8）は双安定物質の短波長異性体から長波長異性体への異性化反応、（9）はフォトクロミック化合物の若色異性体から双安定物質の長波長異性体へのエネルギー移動をそれぞれ示す。そしてフォトクロミック化合物、双安定物質と書かれた上に水平に引かれた2本の太い実線は、各々が基底状態のエネルギーレベル、上が励起状態のエネルギーレベルを表す。基底状態から励起状態への上向き矢印（図1の（1）、（2）、（5）（6））は光照射時の光吸収に伴う遷移を表す。また、フォトクロミック化合物の励起状態から双安定物質の長波長異性体の励起状態への波線の矢印（図1の（9））は対応するエネルギー移動を表す。

【0017】記録時には、まず光照射（図1の（5））によって双安定物質に異性化反応（図1の（7））を起こさせて短波長異性体にする事で消光剤として不活性化させる。その後、可視光照射（図1の（2））によりフォトクロミック反応（図1の（4））を起こさせて無色異性体にする事で記録が達成される。この時、双安定物質は不活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動（図1の（9））は進まず、脱励起が起きない。この結果、若色異性体の励起

状態から起こるフォトクロミック反応（図1の

（4））は抑制されず、効率良く進行し記録がなされる。

【0018】再生時には、まず光照射（図1の（6））によって双安定物質に異性化反応（図1の（8））を起こさせて長波長異性体にする事で消光剤として活性化させる。その後、可視光照射（図1の（2））をして、その透過光を検知することで再生を行なう。光照射（図1の（6））により双安定物質は消光剤として活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動（図1の（9））が進み、脱励起が起きる。このため光照射（図1の（2））によって生じるフォトクロミック化合物の若色異性体から進行するフォトクロミック反応（図1の（4））は進行せず、再生時の劣化、すなわち読みだし酸欠（再生時に起こる記録反応）を防ぐことができる。

【0019】

【実施例】以下一実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明においては、双安定性物質（好ましくは光反応性双安定性消光剤）の長波長異性体の吸収帯と、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯との波長の重なりが大きく、かつ、前記の蛍光帯と吸収帯の重なり以外には、前記4つのいずれの異性体間においても吸収帯と蛍光帯の重なりが小さく、同時に、前記フォトクロミック化合物に吸収のない波長域が少なくとも2箇所あり、その波長域が双安定物質の二つの前記異性体の吸収帯とそれぞれ一致していることが、とくに好ましい。本発明の効果を最も効果的に発揮できるからである。

【0020】次に本発明は再生時の光照射に伴う記録状態の酸欠を抑えて、再生回数を増加させることである。これに加えて、再生時に検出する記録部と未記録部の透過光の差を大きくして精度の高い再生を行うには、以下に述べる消去法を用いることが効果的である。消去時には、まず光照射（図1の（6））によって双安定物質に異性化反応（図1の（8））を起こさせて長波長異性体にする事で消光剤として活性化させる。その後、紫外光照射（図1の（1））を行ない、フォトクロミック反応（図1の（3））を起こさせて若色異性体にする事で消去を達成する。ここで注意することは、紫外光照射（図1の（1））中で生成するのは若色異性体と無色異性体の混合物であり、全てが若色体になるわけではない。これは、無色異性体への紫外光照射で生成した若色異性体が、前述の紫外光を吸収して無色異性体に戻るフォトクロミック反応（図1の（4））も起こっているからである。この二つの反応の速度の兼ねあいによって無色異性体と若色異性体の割合が決まっている。ところが、本発明の消去法を用いれば、光照射（図1の（6））により双安定物質は活性化されているため、若色異性体の励起状態から双安定物質へのエネルギー移動（図1の

(9) が進み、若色異性体の脱励起が起き、フォトクロミック反応(図1の(4))は抑えられる。従って、この紫外光照射(図1の(1))によって起こるフォトクロミック反応は若色異性体への反応(図1の(3))が圧倒的に優勢になる。この結果消去時に生成される若色異性体の濃度が増し、未記録部の吸収が増加し、再生時に検出する記録部との透過光量の変化も大きくなる。この結果、精度のよい再生過程となる。

【0021】フォトクロミック化合物及び双安定物質としては、お互いが満たすべき関係として以下のものがある。つまり、フォトクロミック化合物の若色異性体の蛍光帯と双安定物質の長波長異性体の吸収帯の重なりが大きいことである。この条件を満たすものであれば特に制限はなく、スピロピラン系、チオピラン系、ジアリールエチン系、フルギド系の他にチオインジゴ系、アゾベンゼン系、スチルベン系、ヒオロゲン系、アジン系、ジチゾン系、フォルムアザン系、サリシリデンアニリン系等のうちから選択することができる。

【0022】記録層の組成は、フォトクロミック化合物と双安定物質のみで形成が可能な場合はそれが好ましいが、良好な製膜が難しい場合は担持剤として適当なマトリックスを用いることが可能である。マトリックスとしては、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等の高分子のように無色なマトリックスであれば特に制限は受けない。また、フォトクロミック化合物と双安定物質が近距離にあってエネルギー移動の効率が高いことが好ましいので、担持される化合物に対してマトリックス量は少ないことが好ましい。

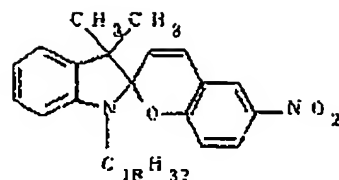
【0023】以下の実施例では、フォトクロミック化合物として下記の構造で示されるスピロピラン系化合物(以下フォトクロミック化合物1と略す)を用い、双安定物質には下記の構造を持つチオピラン系化合物(以下光反応性双安定性消光剤1と呼ぶ。)を用いたが、本発明の光学記録媒体に適用されるフォトクロミック化合物及び双安定物質に限定されるものではない。

【0024】実施例における基板には、石英を用いたが、他にポリカーボネイト、アクリル、ポリオレフィン等の高分子材料や、ガラス及び各種金属、CaF₂等の無機物等を用いることができる。

【0025】また、スピンコート法等の薄膜法を用いて記録媒体を形成したが、LB法や蒸着法等の他の薄膜法を用いてもよい。尚、以下に示す実施例で用いた化合物の構造は、フォトクロミック化合物1は下記式(化1)、双安定物質1は下記式(化2)に示す通りである。

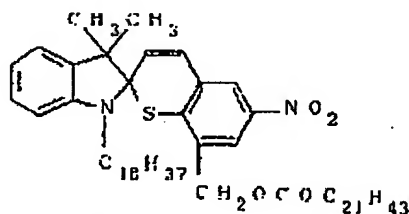
【0026】

【化1】



【0027】

【化2】



【0028】(実施例1) フォトクロミック化合物1は、日本感光色素から購入した。また、双安定物質1の合成法は特開平2-273939号に記載されており、これに従って合成した。

【0029】フォトクロミック化合物1と双安定物質1の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図2に示す。図2において、(1)はフォトクロミック化合物1の無色異性体の吸収スペクトル、(2)は若色異性体の吸収スペクトル、(3)は若色異性体の蛍光スペクトルである。双安定物質1について、(4)は短波長異性体の吸収スペクトル、(5)は長波長異性体の吸収スペクトルである。フォトクロミック化合物1の無色異性体と双安定物質1の短波長異性体の蛍光スペクトルは、これらが殆ど蛍光を出さないために省略してある。また、双安定物質1の長波長異性体の蛍光帯は図示した領域よりも長波長側にあるため、これも省略してある。これらを見ると、フォトクロミック化合物1の若色異性体の蛍光帯(図2の(3))と双安定物質1の長波長異性体の吸収帯(図2の(5))の重なりがよく、フォトクロミック化合物1の若色異性体の励起状態から双安定物質1の長波長異性体へのエネルギー移動に伴う脱励起が起こるのに必要な条件を満たしている。

【0030】フォトクロミック化合物1と、双安定物質1と、これらを担持するポリマーとしてポリスチレンスルホン酸ジオクタデシルジメチルアンモニウムを重量比で1:1:2の割合で含むクロロホルム溶液を作製し、これを用いて石英基板上にスピンコート法により記録層を形成して、記録媒体とした。

【0031】形成された記録媒体中で、フォトクロミック化合物1は無色異性体になっていた。これは記録状態に相当する。また、双安定物質1は短波長異性体の状態になっていた。この状態は、消光剤として不活性な状態である。

【0032】まず記録を行う前に初期化を行う必要があることから、以下の消去の操作を行った。上記の様に作

製された記録媒体に、420nmの紫外レーザー（図2のλ₁、図1の（6）に対応）を出力エネルギー20mJ/cm²を照射して双安定物質1を長波長異性体にした後（図1の（8）に対応）、紫外レーザー340nmを出力エネルギー100mJ/cm²で照射して（図1の（1）、図2のλ₂に対応）着色異性体とすることで（図1の（3）に対応）、消去状態とした。

【0033】次に記録を行った。まず可視レーザー680nmを出力エネルギー800mJ/cm²で照射して（図1の（5）、図2のλ₃に対応）、双安定物質を短波長異性体にした（図1の（7）に対応）後、可視レーザー540nmを出力エネルギー200mJ/cm²で照射して（図1の（2）、図2のλ₄に対応）、フォトクロミック化合物を無色異性体として（図1の（4）に対応）記録を行った。

【0034】引き続き再生を行った。まず、420nmの紫外レーザー（図2のλ₁、図1の（6）に対応）を出力エネルギー20mJ/cm²を照射して双安定物質1を長波長異性体にした後（図1の（7）に対応）、可視レーザー540nmを出力エネルギー1mJ/cm²で照射して（図1の（2）、図2のλ₄に対応）、透過光を検知して再生を行った。未記録部の透過光量が記録部の透過光量と判別できなくなるまで430回の再生が可能であった。再生後、消去を初期化と同じ手順で行った。この直後、再生時に検出された透過光強度は初期化直後と同じであった。

【0035】（比較例1）比較のために実施例1と同じ記録媒体に従来の消去法を用いて初期化を行なった。実施例と同様にして作成された記録媒体に、紫外レーザー340nmを出力エネルギー100mJ/cm²で照射して（図1の（1）、図2のλ₂に対応）着色異性体とすることで（図1の（3）に対応）、消去状態とした。

【0036】実施例のように、420nmの紫外レーザーによって双安定物質を活性化する場合に比べて、消去の操作で生成する着色異性体の濃度が減少した。この結果、実施例と同じ方法で記録を行なった後、再生時に検出される記録部と未記録部の透過光量の変化も10%減少した。この結果、再生時のSN比が低下し、再生精度の低下が生じた。

【0037】（比較例2）比較のために、実施例の記録媒体を実施例の消去法で初期化したものについて、従来の記録法で記録を行なった。

【0038】まず、実施例の記録媒体に、実施例の消去法で初期化を行なった。次に、可視レーザー540nmを出力エネルギー200mJ/cm²で照射して（図1の（2）、図2のλ₄に対応）、フォトクロミック化合物の一部を無色異性体とした（図1の（4）に対応）。ところが、フォトクロミック反応（図1の（4）に対応）が充分進行せず、再生時に検出された記録部の透過光量と未記録部の透過光量との差は小さく、記録状態として

検出されなかった。

【0039】（比較例3）比較のために、実施例の記録媒体を実施例の消去法で初期化、記録したものについて、従来の再生法で再生を行なった。

【0040】まず、実施例の記録媒体を実施例の消去法で初期化し、実施例の方法で記録を行なった。次に、可視レーザー540nmを実施例と同じ出力エネルギー1mJ/cm²で照射して（図1の（2）、図2のλ₄に対応）、透過光を検知して再生を行った。未記録部の吸収が記録部の吸収と判別できなくなるまで205回の再生が可能であった。実施例のように、420nmの紫外レーザーによって双安定物質を活性化する場合に比べて、再生時の記録状態の破壊（読み出し破壊）が進行し、可能な再生回数が低下した。

【0041】以上で述べた、本実施例では消去（初期化）、再生、記録時の際に、光反応性層安定性消光剤の吸収波長の光照射に先だって、フォトクロミック化合物の吸収波長の光照射を行なったが、同時に行なってもよい。

【0042】以上の様に、本実施例ではフォトクロミック化合物と双安定物質を含有する記録媒体を用い、双安定物質を不活性化した後、記録を行い、双安定物質を活性化をさせてから再生する事で、感度良く記録を行ない、再生時の記録情報の破壊を低減して再生回数を増加させた。また、双安定物質を活性化をさせてから消去することで、フォトクロミック化合物の着色体濃度が高まり、精度の高い再生が可能になった。

【0043】これは、双安定物質の状態を変えることで、記録過程に相当するフォトクロミック反応（着色異性体から無色異性体への反応、図1の（4）に対応する。）の進行を制御できるからである。

【0044】

【発明の効果】本発明の光学記録媒体は、記録層中にフォトクロミック化合物と、双安定物質の両方を含むことが特徴で、記録時には双安定物質を短波長異性体にして消光剤として不活性化してから、フォトクロミック化合物の着色異性体が吸収する波長の光を照射して記録を行なう。また、再生時には双安定物質を長波長異性体にして消光剤として活性化し、フォトクロミック化合物の着色異性体が吸収する波長の光を照射して透過光を検知することで再生を行なう。このような記録媒体と記録、再生方法を用いることによって感度のよい記録と、再生時に記録状態の破壊（読み出し破壊）を減少させて可能な再生回数の増加を実現する効果がある。

【0045】本発明の光学記録媒体の消去には、双安定物質を長波長異性体にして消光剤として活性化してから、フォトクロミック化合物の無色体が吸収する波長の光を照射して消去を行なう。こうすることで、消去時のフォトクロミック化合物の着色異性体の濃度を高め、再生時に検出する記録部と未記録部との透過光量の変化を

大きくして再生時の感度を高くする効果がある。

【0046】以上のように、本発明は新規な記録媒体とその記録再生及び消去方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のフォトクロミック化合物のエネルギーレベルとエネルギー移動示す図（a）、及び

双安定物質のエネルギーレベルとエネルギー移動示す図（b）。

【図2】本発明の一実施例のフォトクロミック化合物の吸収強度と蛍光強度のスペクトル図（a）、及び双安定物質の吸収強度のスペクトル図（b）。